I. Über den Abbau der Thiosulfate und einiger Polythionate zu Sulfiten durch reducierende Salze in alkalischer Lösung und über einige Monosulfoxyarsenate.

II. Antimon-Alkalimetallsulfate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

K. B. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

August Gutmann
aus Weissenburg am Sand.

München, den 10. November 1897.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Professor Dr. Hilger, erlaube ich mir, an dieser Stelle für das Wohlwollen und Interesse, das er stets meinen Studien entgegenbrachte, meinen innigsten Dank auszusprechen. Desgleichen möchte ich Herrn Dr. R. F. Weinland, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

I. Abbau der Thiosulfate und einiger Polythionate zu Sulfiten durch reducierende Salze in alkalischer Lösung.

Das Verhalten der Thiosulfate und der Polythionate gegen Salze wurde bis jetzt vorwiegend in neutraler und sauerer Lösung untersucht. Es erschien möglich, dass gewisse reduzierende Salze wie Arsenite und Antimonite im Stande sein könnten, den Thiosulfaten und Polythionaten unter deren Reduktion zu Sulfiten 1, resp. mehrere, Atome Schwefel, beziehungsweise, Sauerstoff zu entreissen und dabei selbst in Sulfoxysalze, beziehungsweise Oxysalze, der höheren Oxydationsstufe überzugehen; diese letzteren konnten beständig sein oder sie konnten in die nur Sauerstoff oder nur Schwefel enthaltenden Endglieder zerfallen.

In der Literatur findet sich über eine derartige Zersetzung der Thiosulfate zunächst die Angabe von Merz und Weith[1]), dass bei vorsichtigem Schmelzen von Natriumthiosulfat mit Kupferpulver Cuprosulfid und Natriumsulfit entstehen. Des Weiteren fand ich im Laufe der Untersuchung eine kurze Notiz von v. Pechmann und Manck[2]), welche die Entstehung von Rhodanat beim Erwärmen von Kaliumcyanid mit Thiosulfat beobachteten. Über eine Reduktion der Polythionate durch die genannten Salze scheinen bis jetzt keine Versuche angestellt worden zu sein.

---

1) Zeitschrift f. Chem. 12, 241.

2) v. Pechmann und Manck „Über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Cyankalium", Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1895, 2374.

Im Folgenden seien die Ergebnisse einer Untersuchung über das Verhalten der entspr. Thiosulfate gegen Arsenite, Antimonite, Stannite, Plumbite, Phosphite, Hypophosphite und Nitrite, ferner des Tetrathionates, des Trithionates und des Dithionates gegen Arsenite und Stannite mitgeteilt.

A) Einwirkung von Thiosulfat auf Arsenite.

Es wurde zunächst die Einwirkung von Natrium- und Kaliumthiosulfat auf die entsprechenden Arsenite untersucht. Dabei zeigte es sich, dass tertiäres und secundäres Kalium- und Natriumarsenit rasch und vollständig in tertiäre Monosulfoxyarsenate übergehen, während neutrales bez. saueres Sulfit entstehen:

$$As\,O^3Na^3 + S^2O^3Na^2 = As\,SO^3Na^3 + SO^3\,Na^2$$
$$As\,O^3Na^2H + S^2O^3Na^2 = As\,SO^3Na^3 + SO^3NaH$$

Beim primären Natriumarsenit findet zwar auch Einwirkung statt, aber die Reaktion ist weit verwickelter, es konnte neben der Bildung von Sulfit diejenige von Arsenbisulfid und von einem Sulfoxyarsenit nachgewiesen werden.

Beim Erhitzen von tertiärem Ammoniumarsenit mit Ammoniumthiosulfat wurde zwar auch Einwirkung beobachtet, aber es gelang nicht, die entstehenden Salze zu trennen. Dagegen wird Natriumthiosulfat von Ammoniumarsenit nach längerem Erhitzen in einer Druckflasche zersetzt; doch zerfällt das entstehende Monosulfoxyarsenat zum grössten Teil in die Endglieder. Calcium- und Baryumthiosulfat geben mit Ammoniumarsenit Calcium- und Baryumarsenit und Ammoniumthiosulfat, welche nicht weiter auf einander einwirken. Hingegen entstehen aus Calciumthiosulfat und Natriumorthoarsenit Calciumsulfit und Natriummonosulfoxyarsenat.

a) Tertiäre Arsenite.

Fügt man zu einer conc. Lösung von 1 Mol. Natriumorthoarsenit eine solche von 1 Mol. Natriumthiosulfat, so tritt schon bei gew. Temperatur die Reaktion ein; es findet Erwärmung statt, und in kurzer Zeit erstarrt die gesammte Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, welche von wenig gleichzeitig abgeschiedenem elementarem Arsen dunkel gefärbt ist. Löst man die Masse in Wasser und verdampft zur Krystallisation, so scheidet sich das von Preis[1]) durch Kochen von arseniger Säure mit Natriummonosulfid[2]) und von Weinland und Rumpf[3]) durch Kochen von Schwefel mit tertiärem Natriumarsenit erhaltene tert. Natriummonosulfoxyarsenat $AsSO^3Na^3 \cdot 12\,H^2O$ aus, während das Natriumsulfit in der Mutterlauge bleibt.

Wendet man weniger concentrierte Lösungen von Arsenit und Thiosulfat an, so genügt zur Umsetzung kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade; nach event. Einengen scheidet sich dann wiederum neben etwas Arsen das Monosulfoxyarsenat aus. Es wird durch einmalige Umkrystallisation in schönen Prismen und rein erhalten. Man erkennt es an seinem Zerfall in arsenige Säure und Schwefel beim Erhitzen mit verd. Salzsäure. Zum sicheren Nachweis wurde eine Schwefel- und Arsen-Bestimmung ausgeführt.

Analysen:

I. 1) 0,3458 g Substanz lieferten 0,1792 $BaSO^4$ = 7,1% S.
2) 0,4984 g Substanz lieferten 0,1761 As^2S^5 = 17,1% As.

II. 1) 0,3018 g Substanz lieferten 0,1579 $BaSO^4$ = 7,2% S.
2) 0,1495 g Substanz lieferten 0,0526 As^2S^5 = 17% As.

---

1) Annal. Chem. Pharm. 257, 178. 1890.

2) Die Bildung des Arsenates bei dieser Reaktion wird durch die Reduktion eines Teiles der arsenigen Säure zu Arsen ermöglicht.

3) Zeitschr. anorgan. Chem. 14, 42. 1897.

Berechnet für $Na^3AsO^3S \cdot 12\,H^2O$:		Gefunden: I.	II.
S	7,28	7,1	7,2
As	17,05	17,1	17,0

Diese Bildungsweise des Monosulfoxyarsenats eignet sich sehr gut zu seiner Darstellung.

Lässt man Kaliumthiosulfat auf Kaliumorthoarsenit (je 1 Mol.) einwirken, so verläuft die Reaktion wie beim Natrium; nur scheidet sich beim Concentrieren zuerst das Kaliumsulfit und dann nach längerem Stehen über Schwefelsäure das Kaliummonosulfoxyarsenat aus. Dieses bedarf, um vollständig vom Sulfit befreit zu werden, mehrmaliger Umkrystallisation und Fällung durch Alkohol. Eine Schwefel-Bestimmung ergab 10,2% S; für das von Weinland und Rumpf durch Kochen von Schwefel mit Kaliumorthoarsenit dargestellte Kaliummonosulfoxyarsenat $AsO^3SK^3 \cdot 2H^2O$ berechnen sich 10,38% S.

Erhitzt man eine Lösung von arseniger Säure in Ammoniak in einer Druckflasche mit Ammoniumthiosulfat mehrere Stunden im Wasserbade, so findet man nach dem Erkalten einen grossen Teil des Ammoniumarsenits unverändert wieder auskrystallisiert vor; dass indessen eine Einwirkung stattgefunden, geht aus dem Verhalten der mit einem feinen roten Körper durchsetzten Reaktionsflüssigkeit gegen Nitroprussidnatrium hervor, wovon sie stark violett gefärbt wird. Diese Reaktion rührt wahrscheinlich vom Ammoniumsulfarsenat her, in welches das zunächst entstehende Ammoniummonosulfoxyarsenat neben Arsenat zerfallen war; das letztere wurde mit Magnesiamischung erkannt. In stärkerem Maasse wird Natriumthiosulfat von Ammoniumarsenit beim Erhitzen in einer Druckflasche angegriffen; aus der Reaktionsflüssigkeit konnte eine grössere Menge Natriumsulfit isoliert werden, und ausserdem enthielt

sie Ammoniumarsenat und Ammoniumsulfarsenat (Salzsäure fällt gelbes Arsenpentasulfid, Nitroprussidnatrium färbt violett). Fügt man zur Lösung des Ammoniumarsenits Calcium- oder Baryumthiosulfat, so scheidet sich Calcium- bezw. Baryumarsenit aus, und auch beim Erhitzen des Gemenges in der Druckflasche findet keine Einwirkung statt.

Bringt man Calciumthiosulfat mit einer Lösung von Natriumorthoarsenit zusammen, so fällt auch zunächst Calciumarsenit aus, aber beim Erhitzen in der Reaktionsflüssigkeit erleidet dieses eine Umwandlung in schwer lösliches Calciumsulfit, und zugleich bildet sich Natriummonosulfoxyarsenat, welches in Lösung geht. Die Menge des durch etwas Arsen grau gefärbten Niederschlages wird dabei bedeutend geringer. Das Natriummonosulfoxyarsenat krystallisiert leicht aus dem Filtrat aus (berechnet für $AsSO^3Na^3 \cdot 12\,H^2O$: 7,28 % S; gefunden in 0,1420 g Substanz 0,0775 $BaSO^4$ = 7,4 % S).

Dem Caliumsulfit ist Calciummonosulfoxyarsenat beigemengt, was man daran erkennt, dass sich seine Lösung in Salzsäure beim Kochen unter Schwefelabscheidung trübt. Die Reaktion verläuft also wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$3\,(AsO^3)^2Ca^3 + 6\,S^2O^3Na^2 = 4\,AsSO^3Na^3 + (AsSO^3)^2Ca^3 + 6\,SO^3Ca.$$

b) Sekundäre Arsenite.

Sekundäres Natriumarsenit wirkt auf Natriumthiosulfat (je 1 Mol. und beide in konzentrierter Lösung) schon bei gew. Temperatur ein; lässt man die Mischung einige Zeit über Schwefelsäure stehen, so krystallisiert zuerst, während sich etwas Arsen abscheidet, tertiäres Natriummonosulfoxyarsenat und später aus der Mutterlauge primäres Natriumsulfit; berechnet für $AsO^3SNa^3 \cdot 12\,H^2O$: 7,28 % S, gefunden in 0,1250 g Substanz 0,0669 $BaSO^4$ = 7,3 % S.

Erwärmt man die Mischung beider Salze, so verläuft die Reaktion in anderer Weise; es scheiden sich beim Erkalten gelbe bis rote Massen aus und es gelingt nicht mehr ein Sulfoxyarsenat zu isolieren.

Bringt man Kaliumthiosulfat mit sekund. Kaliumarsenit zusammen, so erhält man über Schwefelsäure zuerst eine Krystallisation von prismatischem primärem Kaliumsulfit. Die dicke Mutterlauge liefert kleine säulenförmige Kryställchen, welche die Reaktion eines Monosulfoxyarsenates zeigen. Da sie nicht frei von Sulfit waren, wurden sie nicht analysiert.

c) Primäre Arsenite.

Vermischt man eine konzentrierte Lösung von 1 Mol. primärem Natriumarsenit mit einer solchen von 1 Mol. Natriumthiosulfat, so scheidet sich bald eine nicht unbedeutende Menge braunschwarzen Arsens ab; aus dem Filtrat fällt weiterhin rotes, voluminöses Arsenbisulfid aus. Eine Schwefelbestimmung ergab 29,6% (0,035 g Substanz lieferten 0,0755 g $BaSO^4$); berechnet 29,91%. Lässt man die Lösung nun über Schwefelsäure verdunsten, so krystallisiert schliesslich Natriumsulfit aus; die Arsen enthaltende Mutterlauge konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Konzentriert man jedoch die obige Lösung durch Erwärmen auf dem Wasserbade, so scheidet sich beim Erkalten eine mit farblosen Krystallen vermengte gelbe Masse ab; diese verwandelt sich allmählich in sehr kleine, rote, seidenglänzende, sechsseitige Täfelchen, die von den farblosen Krystallen (Natriumsulfit) mit Alkohol leicht getrennt werden konnten. Sie erwiesen sich bei der Analyse als das von Nilson[1]) und von Preis[2]) bei verschiedenen Reaktionen

1) Journ. pr. Chem. [2] 14, 10. 1876.
2) Ann. Chem. Pharm. 257, 178. 1890.

(Kochen von Arsentrisulfid mit kohlensaurem Natrium; Einwirkung von Natriumsulfhydrat (1 Mol.) auf Arsentrioxyd (1 Mol.) u. erhaltene, mit dem obigen in Form und Farbe übereinstimmende. Sulfoxyarsenit $As^{18}O^7S^{24}Na^8 \cdot 30H^2O$.

Analysen:

I. 1) 0,7971 g Subst. lieferten 0,159 g $Na^2SO^4 = 6{,}5\%$ Na.
2) 0,7971 g Subst. lieferten 0,755 g $As^2S^5 = 45{,}8\%$ As.
3) 0,3259 g Subst. lieferten 0,606 g $BaSO^4 = 25{,}5\%$ S.
4) 0,432 g Subst. lieferten 0,0801 g $H^2O = 18{,}5\%$ H^2O.

II. 1) 0,1695 g Subst. lieferten 0,0336 $Na^2SO^4 = 6{,}5\%$ Na.
2) 0,1695 g Subst. lieferten 0,1594 $As^2S^5 = 45{,}5\%$ As.
3) 0,0982 g Subst. lieferten 0,1855 $BaSO^4 = 25{,}9\%$ S.
4) 0,1339 g Subst. lieferten 0,0241 $H^2O = 18{,}0\%$ H^2O.

	Berechnet	Gefunden:	
für $As^{18}O^7S^{24}Na^8 \cdot 30H^2O$:		I.	II.
As	45,70	45,8	45,5
O	3,79	3,7 (aus d. Diff.)	4,1 (aus d. Diff.)
S	26,02	25,5	25,9
Na	6,23	6,5	6,5
H^2O	18,26	18,5	18,0
	100,00%	100,0	100,0

Dieses scheinbar komplizierte Salz lässt sich auf einfache Weise von einer sulfoxyarsenigen Säure $As^{18}S^{24}O^7H^8$ ableiten, welche aus der Orthosäure $As^{18}(S,O)^{54}H^{54}$ durch Austritt von 23 Mol. ($H^2O + H^2S$) entsteht.

Sekundäres und primäres Natriummonosulfoxyarsenat wurden bei der Reaktion nicht beobachtet: da indessen Sulfit nachgewiesen werden konnte, ist es wahrscheinlich, dass eines von beiden intermediär entstanden, aber sogleich weiter zerfallen war.

Auch bei der Behandlung von primärem Kaliumarsenit mit Kaliumthiosulfat konnte Kaliumsulfit,

aber kein primäres oder secundäres Kaliummonosulfoxyarsenat nachgewiesen werden.

B) Einwirkung von Thiosulfat auf Antimonite.

Es zeigte sich, dass tertiäres Kalium- und Natriumantimonit Thiosulfat vollständig zu Sulfit reduzieren; aber an Stelle des hiebei zunächst entstehenden Monosulfoxyantimoniates konnten nur die Endglieder, Antimoniat und Sulfantimoniat, isoliert werden.

Da Antimontrioxyd in der für Orthoantimonit berechneten Menge Natronlauge bez. Kalilauge nur mit Hilfe von Weinsäure gelöst werden kann, wurde vom Antimonylkaliumtartrat resp. Antimonylnatriumtartrat ausgegangen.

Vermischt man eine konz. Lösung von Natriumortoantimonit mit einer solchen von Natriumthiosulfat in den Mengenverhältnissen

$$\begin{matrix} \text{CHOHCOONa} \\ | \\ \text{CHOHCOO(SbO)} \end{matrix} + 4\ \text{NaOH} + \text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$$

und erwärmt, so scheidet sich bald farbloses saueres Natriumpyroantimoniat aus, und die Lösung liefert nach dem Konzentrieren hellgelbe Tetraëder von Natriumsulfantimoniat.

Erhitzt man eine Lösung von Kaliumorthoantimonit (analog dem Natriumsalz dargestellt) mit einer solchen von Kaliumthiosulfat zum Kochen, so scheidet sich bei genügender Konzentration Kaliumantimoniat aus, und die Lösung enthält Kaliumsulfantimoniat. Lässt man die Mischung der Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so färbt sie sich zuerst gelb, dann rot und hierauf scheidet sich ein roter Körper, Antimontrisulfid, ab: erwärmt man schwach, so scheidet sich schwarzes Antimontrisulfid aus. Das Filtrat lieferte erst beim Eindampfen bis zur

Sirupdicke Krystalle, die aber nicht von einerlei Art waren; beim Versuch, sie durch Umkrystallisieren zu trennen, zersetzten sie sich.[1])

C) Einwirkung von Thiosulfat auf Stannite.

Natrium- und Kaliumstannit wirken schon bei gew. Temperatur auf die Thiosulfate ein: man erhält unter Abscheidung von Stannosulfid Stannat und Sulfit und ausserdem noch Sulfostannat.

Versetzt man eine Lösung von 1 Mol. Natriumstannit — dargestellt durch Auflösen von Zinnchlorür in wenig Wasser unter Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge 10 prozentiger warmer Natronlauge — bei

1) Der eine Teil der Krystalle gab in wässriger Lösung mit Ammoniumchlorid einen roten Niederschlag von Schwefelantimon. Diese Reaktion kommt dem zuerst von Rammelsberg (Poggend. Annal. 52, 199) dann von Schiff (Annal. Chem. 114, 202) und Mac Cay. (Americ. Chem. Journ. 17, 770. 1896) durch Behandeln von Antimonpentasulfid mit Kalilauge erhaltenen, Kaliumdisulfoxyantimoniat $SbS^2O^2K^2H \cdot 2H^2O$ zu. Es gelang, dieses Salz durch Kochen von Kaliumorthoantimonit sowohl mit Kaliumpolysulfid als auch mit Schwefel in guter Ausbeute darzustellen. Man nimmt hiezu der Gleichung:

$$3Sb^2O^3 + 18KOH + 2K^2S^4 = 3SbS^2O^2K^2H + 3SbO^4KH^2 + 2K^2S + 9KOH$$

entsprechende Mengen Antimontrioxyd, Kalilauge und Kaliumtetrasulfid. Damit das Antimonoxyd sich etwas leichter in der Kalilauge löst, fügt man eine ihm gleiche Menge Kaliumtartrat hinzu; alles braucht indessen nicht gelöst zu sein. Auf den Zusatz des Polysulfids löst sich der Rest vollends klar; die gelbe Lösung wird bei etwa 50° konzentriert, worauf sich beim Erkalten das Salz in schwach geblich gefärbten, glänzenden, feinen Nadeln ausscheidet; man befreit es durch Aufstreichen auf Thon von der Mutterlauge. Besonders charakteristisch für dasselbe ist sein Zerfall durch kaltes Wasser in Antimoniat,

gew. Temperatur mit einer solchen von 1 Mol. Natriumthiosulfat, so bleibt die Flüssigkeit zunächst klar, sehr bald scheidet sich aber eine reichliche Menge schwarzen

welches sich ausscheidet, und in Sulfantimoniat, welches gelöst bleibt.

Analysen:

I 1) 0,1516 g Substanz lieferten 0,2158 g $BaSO^4$ = 19,1% S.
2) 0,2507 g Substanz lieferten 0,0993 g Sb^2S^3 = 35,9% Sb.
3) 0,3272 g Substanz lieferten 0,1760 g K^2SO^4 = 24,1% K.
4) 0,3202 g Substanz lieferten beim Glühen mit überschüssigem Bleichromat 0,0421 g H^2O = 13,2% H^2O.

II 1) 0,1932 g Substanz lieferten 0,2674 g $BaSO^4$ = 19,0% S.

Berechnet für $SbO^2S^2K^2H \cdot 2H^2O$:		Gefunden: I.	II.
Sb	36,19	35,9	—
O	9,66	—	—
S	19,36	19,1	19,0
K	23,62	24,1	—
H	0,30	—	—
H^2O	10,87	—	—
	100,00		

Gesammtwasser, berechnet: 13,59%; gefunden 13,2%.

Zur Darstellung des Salzes aus Kaliumantimonit und Schwefel nimmt man der Gleichung

$Sb^2O^3 + 5KOH + 2S = SbS^2O^2K^2H + 2KOH + SbO^4KH^2$

entsprechende Mengen; auch hiebei fügt man dem Antimontrioxyd eine ihm etwa gleiche Menge Kaliumtartrat hinzu; der präzipitierte Schwefel wird mit Wasser angerieben. Man erwärmt die Mischung etwa eine Stunde auf dem Wasserbade, filtriert von ungelösten Schwefel ab, und konzentriert, worauf sich das Salz in langen, glänzenden, hellgelben Nadeln ausscheidet.

Analyse:

0,2318 g Substanz lieferten 0,3191 g $BaSO^4$ = 18,9% S;
berechnet: 19,36% S.

Bei dem Versuche auf diese beiden Methoden ein Natriumdisulfoxyantimoniat darzustellen, wurden nur Natriumantimoniat und Natriumsulfantimoniat erhalten.

Stannosulfides ab (berechnet für SnS: 78,67 Proz. Sn; 21,33 Proz. S; gefunden: in 0,1632 g Substanz 0,1650 g SnO^2 = 79,6 Proz. Sn; in 0,2703 g Substanz 0,3989 g $BaSO^4$ = 20,3 Proz. S).

Die vom Stannosulfid abfiltrierte Flüssigkeit liefert bei der Konzentration zuerst in sechsseitigen, glänzenden Täfelchen krystallisierendes Natriumstannat $SnO^3Na^2 \cdot 3H^2O$, dann ein Gemenge davon mit Natriumsulfit und schliesslich das letztere allein. Ausserdem enthält sie noch wenig Sulfostannat. Das Gemenge von Natriumstannat und Natriumsulfit lässt sich durch fraktionierte Krystallisation trennen. Es scheidet sich zuerst wiederum Natriumstannat aus.

Analyse:

0,4005 g Substanz lieferten 0,2260 g $SnO^2 = 62,5\%$ SnO^3.
Die gleiche Substanz lieferte 0,2143 g $Na^2SO^4 = 17.4\%$ Na.
0.6135 g Substanz lieferten 0,1229 g $H^2O = 20,0\%$ H^2O.

Berechnet für $SnO^3Na^2 \cdot 3H^2O$:		Gefunden:
SnO^3	62,41	62,5
Na	17,29	17,4
H^2O	20,30	20,0
	100,00	99,9

Dass nur ein Gemenge der beiden einzelnen Salze vorlag, und dass sie nicht zusammenkrystallisiert waren, wurde auch durch eine auf die gütige Veranlassung von Herrn Prof. Dr. P. Groth durch Herrn H. Zirngiebl ausgeführte, auf die Krystallform gerichtete, Untersuchung bestätigt. Filtriert man dagegen das Stannosulfid nicht ab, sondern lässt man die Reaktionsflüssigkeit einige Zeit stehen oder erwärmt man sie, so löst sich das Zinnsulfür allmälig auf, und aus der Lösung erhält man, nachdem Stannat und Sulfit auskrystallisirt sind, eine grössere Menge des von

Kühn[1]) auf anderem Wege dargestellten Orthosulfostannates in sehr schönen farblosen bis blassgelben Krystallen. (Die Lösung des Stannosulfides lässt sich durch Zusatz eines weiteren Moleküles Thiosulfates sehr beschleunigen und man erhält auch in diesem Falle die angegebenen Salze).

Analyse des aus Wasser umkrystallisirten Natriumorthosulfostannates:

I. 1. 0,355 g Substanz lieferten 0,0983 g $SnO^2 = 21,8\%$ Sn.
2. 0,2038 g Substanz lieferten 0,3427 g $BaSO^4 = 23,1\%$ S.
3. 0,355 g Substanz lieferten 0,1806 g $Na^2SO^4 = 16,5\%$ Na.
4. 0,0966 g Substanz lieferten 0,0381 g $H^2O = 39,4\%$ H^2O.

II. 1. 0,2547 g Substanz lieferten 0,4280 g $BaSO4 = 23,0\%$ S.
2. 0,2254 g Substanz lieferten 0,0880 $H^2O = 39,3\%$ H^2O.

Berechnet für $Na^4SnS^4 \cdot 12H^2O$:		Gefunden: I.	II.
Na	16,60	16,5	—
Sn	21,30	21,8	—
S	23,10	23,1	23,0
H^2O	39,00	39,4	39,3
	100,00	100,8	

Herr Prof. Dr. P. Groth hatte die Güte, die Krystalle messen zu lassen, er berichtet über die von Herrn Hermann Zirngiebl erhaltenen Resultate:

„Krystallsystem: Monoklin holoedr.

$a : b : c = 0,90304 : 1 : 0,36520$

$\beta = 92^0\,5'$.

Beobachtete Formen: b {010}, m {110}, p {111}, o $\{\bar{1}11\}$ die Krystalle sind nach [001] oder $[\bar{1}01]$ verlängert und oft nach b(010) tafelig. Die hintere Hemipyramide o $\{\bar{1}11\}$ tritt bei den nach $[\bar{1}01]$ verlängerten Krystallen meist stark

1) Ann. Chem. 84, 110. 1852.

zurück und ebenso die eine der Prismenflächen. Sie sind gut spiegelnd, verändern sich aber bald an der Luft[1]).

Rammelsberg hatte das Salz in Händen und bestimmte es als rhombisch, was ohne optische Untersuchung und bei dem geringen Unterschied in der Neigung der vorderen und hinteren Pyramidenflächen gegen b {010}, etwa 25', leicht erklärlich ist.

Er bestimmte das Axenverhältnis zu:

$$a : b : c = 0{,}911 : 1 : 0{,}372.$$

Seine Krystalle hatten die gleiche Ausbildung, gaben aber offenbar schlechte Reflexe.

Die Winkelwerte sind:

		Gemessen	Zahl der gemess. Kanten	Berechnet:	Rammelsberg
m : m	$(110) : (\bar{1}10)$	= *95° 52	30	—	95° 20
p : m	$(111) : (110)$	= *60° 12	7	—	61° 44
p : b	$(111) : (010)$	= *71° 29	20	—	71° —
o : m	$(\bar{1}11) : (\bar{1}10)$	= 62° 28	4	62° 26	61° 44
o : b	$(\bar{1}11) : (010)$	= 71° 2	17	70° 58	71° —

Spaltbarkeit wurde keine beobachtet; der Bruch ist muschelig.

Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene.

Schwingungsrichtung auf b (010) bildet mit der c-Axe einen Winkel von 33° im spitzen Winkel β.

Spitze Bisectrix normal auf b (010).

---

1) Aus Natronlauge haltiger Lösung krystallisieren sie schlechter aus als aus reinem Wasser. Auch ist es nicht unwahrscheinlich, dass die aus Natronlauge erhaltenen Krystalle nicht identisch mit den vorliegenden sind und vielleicht weniger Krystallwasser haben Untersucht konnten diese nicht werden. H. Z

Axenwinkel gross.

Doppelbrechung schwach ".

Bei der beschriebenen Reaktion ist die Bildung von **Stannosulfid** auffallend, da, wie besonders festgestellt wurde, aus dem Thiosulfat nur Sulfit und **kein Sulfat** entsteht. Sie beruht vermutlich darauf, dass das zunächst nach der Gleichung

$$Sn(ONa)^2 + Na^2S^2O^3 = SnSO^2Na^2 + SO^3Na^2$$

enstehende Natriummonosulfoxystannat auf das noch unveränderte Natriumstannit unter Bildung von Stannosulfid und Stannat einwirkt:

$$Sn(ONa)^2 + SnO^2Na^2 + H^2O = SnS + SnO^3Na^2 + 2\,NaOH.$$

Dieses Stannosulfid wirkt dann seinerseits reduzierend auf das Thiosulfat unter Bildung von Sulfit und Stannisulfid, welches letztere sich im vorhandenen Alkali zu Sulfostannat und Stannat löst. Die Bildung eines Sulfoxystannates wurde allerdings bei dieser Reaktion nicht beobachtet.

Dagegen wurde durch einen speziellen Versuch festgestellt, dass frisch gefälltes Stannosulfid in alkalischer Lösung Thiosulfat beim Erwärmen leicht zu Sulfit reduziert unter Übergang in Sulfostannat:

$$SnS + Na^2S^2O^3 = SnS^2 + Na^2SO^3.$$

Ein Sulfoxystannat wird auch nicht erhalten, wenn man Stannit (1 Mol.) mit Schwefel (der 1 Atom entsprechenden Menge) kocht; auch hiebei scheidet sich schwarzes Stannosulfid aus, und die Lösung liefert Stannat neben wenig Sulfostannat; fügt man nochmals die gleiche Menge Schwefel hinzu, so löst sich das Stannosulfid schon in der Kälte allmählich auf und man erhält ausser dem Stannat Sulfostannat und zwar das gew. octaëdrische $SnS^3Na^2 + 2\,H^2O$.

Das Kaliumstannit verhält sich wie das Natriumstannit. Es tritt wieder schwarzes Stannosulfid auf, welches sich je nach der vorhandenen Menge Thiosulfat mehr oder weniger leicht löst. Zunächst scheidet sich bei der Konzentration Kaliumchlorid aus, dann Kaliumstannat und Kaliumsulfit, welche durch Umkrystallisieren getrennt werden können.

Analyse:

0,6973 g Substanz lieferten 0,3520 g $SnO_2 = 55,9\,\%$ SnO^3.
Die gleiche Substanz lieferte 0,4057 g $K^2SO^4 = 26,1\,\%$ K.
0,2549 g Substanz lieferten 0,0468 g $H^2O = 18,4\,\%$ H^2O.

Berechnet für $SnO^3K^2 + 3\,H^2O$:		Gefunden:
SnO^3	55,70	55,9 %
K	26,17	26,1 %
H^2O	18,13	18,4 %
	100,00	100,4.

Die Mutterlauge enthält jetzt noch ein Kaliumsulfostannat, welches, da es so nicht krystallisierte, mit Alkohol aus der Lösung gefällt wurde: es bildet ein gelblich-weisses Pulver, das unter dem Mikroskop sich aus langen Prismen bestehend erweist.

Analyse:

I. 0,3205 g Substanz lieferten 0,625 g $BaSO^4 = 26,7\,\%$ S.
0,1108 g Substanz lieferten 0,0802 g $K^2SO^4 = 34,4\,\%$ K.
Die gleiche Substanz lieferte 0,0350 g $SnO^2 = 24,9\,\%$ Sn.
0,4481 g Substanz lieferten 0,0701 g $H^2O = 15,6\,\%$ H^2O.
II. 0,3499 g Substanz lieferten 0,6751 g $BaSO^4 = 26,4\,\%$ S.

Berechnet für $K^4SnS^4 \cdot 4\,H^2O$:		Gefunden: I.	II.
K	33,01	34,4	—
Sn	24,91	24,9	—
S	26,92	26,7	26,4 %
H^2O	15,16	15,6	—
	100,00.		

Das Salz stellt also das dem Natriumorthosulfostannat entsprechende, bis jetzt noch nicht bekannte, Kaliumorthosulfostannat dar.

Kocht man Kaliumstannit (1 Mol.) mit Schwefel (1 At.), so verläuft die Reaktion wie beim Natriumstannit: es tritt Abscheidung von Stannosulfid ein, dieses löst sich auf Zusatz von 1 weiterem Atom Schwefel sehr rasch auf und aus der Flüssigkeit krystallisiert das gew. octaëdrische Kaliumsulfostannat $SnS^3K^2 \cdot 3\,H^2O$.

D) Einwirkung von Thiosulfat auf Plumbite.

Natriumplumbit und Kaliumplumbit wirken weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erhitzen auf die entsprechenden Thiosulfate ein.

Erhitzt man eine Plumbitlösung — Bleinitrallösung mit Alkali im Überschusse bis zur Lösung versetzt — mit konz. Thiosulfatlösung, so scheiden sich beim Eindampfen stark lichtbrechende grüne Nadeln eines Hydrates des Bleioxydes aus (der Bleigehalt derselben betrug 92,1 %; 0,2586 g des Körpers ergaben 0,3488 g $PbSO^4$ = 92,1 % Pb.).

Erst nach stundenlangem Erwärmen im Wasserbade schied sich eine geringe Menge grauschwarzen amorphen Bleisulfides aus, dazwischen befanden sich sehr kleine, rote, unter dem Mikroskope vierseitige Kryställchen von Bleioxyd, deren Analyse einen Bleigehalt von 92,6 % ergab. 0,1938 angew. Subst. = 0,2646 $PbSO^4$ = 92,6 % Pb: berechnet für PbO = 92,8 % Pb. Das Thiosulfat krystallisiert aus solchen Lösungen nur schlecht aus.

Versetzt man Bleithiosulfat mit Alkalilauge im Überschuss, so löst es sich auf zu Plumbit und Thiosulfat, selbst beim Kochen entsteht nicht Bleisulfid und Alkalisulfat.

E) Einwirkung von Thiosulfat auf Phosphite.

Kaliumphosphit und Natriumphosphit wirken im Gegensatz zu den verwandten Arseniten weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Kochen auf die entsprechenden Thiosulfate ein. Die Versuche wurden in der Art ausgeführt, dass eine bestimmte Menge Phosphortrichlorid mit kaltem Wasser zersetzt und die berechnete Menge Alkali und Thiosulfat zugefügt wurde. Beim Konzentrieren sowohl der bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit sich selbst überlassenen, als der gekochten Lösung schieden sich Phosphit und Thiosulfat unverändert aus. Auch beim Kochen von Natriumphosphit mit Schwefel oder mit Natriumpolysulfid findet keine Oxydation zu Sulfoxyphosphat statt.

F) Einwirkung von Thiosulfat auf Hypophosphite.

Natriumhypophosphit wirkt weder bei gew. Temperatur noch beim Kochen auf Natriumthiosulfat ein, während bekanntlich die unterphosphorige Säure in saurer Lösung ein starkes Reduktionsmittel ist.

Als 1 Molekül Natriumhypophosphit mit 2 Molekülen Calciumthiosulfat im geschlossenen Rohr mehrere Stunden auf 180° erhitzt wurde, trat völlige Zersetzung ein. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich starker Schwefelwasserstoff-Geruch: der gebildete Niederschlag bestand aus einem Gemenge von Schwefel, Calciumphosphit, Calciumphosphat und Sulfat, während die Lösung Natriumthiosulfat enthielt.

G) Einwirkung von Thiosulfat auf Nitrite.

Natriumnitrit wirkt weder bei gew. Temperatur noch beim Kochen auf Natriumthiosulfat ein: beim Konzentrieren der betr. Flüssigkeiten krystallisieren beide Salz-

wieder unverändert aus, zuerst das Natriumthiosulfat, dann das Nitrit. Erhitzt man dagegen eine konzentrierte Lösung von 1 Molekül Natriumnitrit mit einer ebensolchen von 1 Molekül Calciumthiosulfat im geschlossenen Rohr 24 Stunden auf ca. 100°, so findet Einwirkung statt. Es hatte sich eine grosse Menge eines weissen, krystallinischen Niederschlags gebildet. Beim Öffnen des Rohres entwich Ammoniak; die Flüssigkeit enthielt Natrium- und Ammoniumsulfat. Der Niederschlag bestand aus einem Gemenge von Calciumsulfit mit wenig Calciumsulfat. Das Nitrit hatte also das Thiosulfat teilweise zu Sulfat oxydiert, teilweise in Sulfit verwandelt, und wurde dabei zu Ammoniak reduziert, entsprechend der bekannten Reduktion der Nitrite durch Sulfite zu Hydroxylaminderivaten. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$2\,NaNO^2 + 2\,CaS^2O^3 + 4\,H^2O = 2\,CaSO^3 + Na^2SO^4 + (NH^4)^2SO^4.$$

Bei diesen Versuchen wurde auch beobachtet, dass ein **Gemenge von Natriumnitrit und Natriumthiosulfat beim Erhitzen explodiert.** Verdunstet man nur wenige Ccm der Lösung beider Salze im Reagierrohr zur Trockne und erhitzt weiter, so findet lange, ehe es zum Glühen kommt, eine mit heftigem Knalle und Zertrümmerung des Rohres verbundene **Explosion** statt.

Von den untersuchten Salzen sind somit diejenigen, die sich von einer metallischen, oxydierbaren Säure ableiten, im Stande, das Thiosulfat zu Sulfit zu reduzieren, nämlich die Arsenite, Antimonite und Stannite, während die Phosphite, Hypophosphite und Nitrite hierzu nicht befähigt sind. Ferner wirkt Kaliumcyanid,

wie von Pechmann und Manck[1]) fanden, und wie ich bestätigen konnte, reduzierend auf Thiosulfat ein.

Diese Reduktion des Thiosulfates zu Sulfit — **Abbau** — ist die seiner Bildung aus Sulfit und Schwefel gerade entgegengesetzte Reaktion. Infolge der von Bunte[2]) bei der Verseifung des Natriumäthylthiosulfates nachgewiesenen Bildung von Mercaptan und Schwefelsäure wird jetzt bekanntlich die Thioschwefelsäure allgemein als eine Schwefelsäure angesehen, in welcher ein Hydroxylsauerstoffatom durch Schwefel vertreten ist:

Hiernach kann das der Säure zu Grunde liegende Oxyd sowohl SO^3 als SO^2S sein und die Thioschwefelsäure dementsprechend $SO^3 + H^2S$ oder $SO^2S + H^2O$. Die Bildung der Thiosulfate aus Sulfit und Schwefel giebt hierüber keinen Aufschluss. Dagegen spricht die Reduzierbarkeit der Thiosulfate zu Sulfiten[3]), also Wegnahme eines Atomes Schwefel, sehr für die Betrachtung des Oxydes als SO^2S, da in anderem Falle eine solche kaum zu erwarten wäre. Man kann annehmen, dass dieses Schwefelatom im weniger

---

1) S. oben S. 5.

2) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 7, 646.

3) Es gleicht dieser Zerfall des Thiosulfates sehr dem des Persulfates, welches auch in alkalischer Lösung leicht in Sauerstoff und Sulfat zerfällt. Vermischt man in der Kälte eine konzentrierte Lösung von Natriumpersulfat mit einer solchen von Natriumorthoarsenit, so entsteht unter bedeutender Wärmeentwickelung tert. Natriumarsenat, welches auskrystallisiert, während Natriumsulfat in Lösung bleibt. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung:

$2\,NaSO^4 + Na^3AsO^3 + 2\,NaOH = Na^3AsO^4 + 2\,Na^2SO^4 + H^2O.$

fest gebunden ist, als das entsprechende Sauerstoffatom im Schwefeltrioxyd und ihm daher von gewissen Reagentien entrissen werden kann, welche Schwefeltrioxyd nicht zu Schwefeldioxyd zu reduzieren vermögen. Auch die Erscheinung, dass die Plumbite auf die Thiosulfate in der Kälte gar nicht, in der Wärme nur sehr wenig unter Bildung von Bleisulfid einwirken, steht im Widerspruch mit der Auffassung der Thioschwefelsäure als Sulfhydrat des Schwefeltrioxydes, vielmehr scheint das Thiosulfat in den angeführten Reaktionen nach der **tautomeren** Formel $\begin{matrix} S \\ O \end{matrix}\!\!>\!\!S\!\!<\!\!\begin{matrix} -O-Na \\ -O-Na \end{matrix}$ zu reagieren.

H) Einwirkung von Tetrathionat auf Arsenit.

Natriumorthoarsenit wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam auf Natriumtetrathionat ein. Erwärmt man dagegen, so erhält man unter Abscheidung von braunschwarzem elementarem Arsen eine Lösung, welche Sulfit, Arsenat und Monosulfoxyarsenat enthält.

Versetzt man eine Lösung von 3 Mol. Natriumorthoarsenit mit einer solchen von 1 Mol. Natriumtetrathionat — dargestellt durch Einwirkung von Jod oder Cuprichlorid auf Natriumthiosulfat und Fällen des Natriumtetrathionates durch Alkohol — unter Zusatz von weiteren 2 Mol. Natronlauge, so erhält man beim Erwärmen Abscheidung einer unbedeutenden Menge von braunschwarzem, elementarem Arsen[1]). Aus dem Filtrat scheidet sich beim Eindampfen

1) Lässt man die 2 Moleküle Natriumhydroxyd weg, so ist die Arsenausscheidung bedeutender und es entsteht neben tertiärem Natriumarsenat auch noch sekundäres Natriumarsenat in grossen monoklinen Tafeln.

an der Oberfläche Natriumsulfit ab, welches aus der heissen Lösung durch Filtration entfernt wird. Beim Erkalten krystallisiert Natriumorthoarsenat in glänzenden Nadeln aus (mit Magnesia-Mischung und Ammoniak einen in Essigsäure löslichen Niederschlag gebend, aus saurer Jodkaliumlösung beim Erwärmen Jod frei machend). Beim weiteren Eindampfen scheidet sich Natriumorthomonosulfoxyarsenat in Nadeln ab (berechnet für $AsO^3SNa^3 \cdot 12\,H^2O$: 7.28 % S: gefunden in 0.4070 g Substanz 0,2269 $BaSO^4$ = 7,5 % S).

Aus der Mutterlauge krystallisiert nochmals Natriumsulfit aus, welches noch mit einer geringen Menge eines rötlich gefärbten Körpers durchsetzt ist, der aber mit Nitroprussidnatrium sich nicht blau färbt. Ausserdem wurde noch besonders festgestellt, dass bei dieser Zersetzung des Natriumtetrathionates in alkalischer Lösung kein Sulfat entsteht — in saurer Lösung zerfällt bekanntlich die Tetrathionsäure in Schwefelsäure, Schwefligsäureanhydrid und Schwefel —.

Die Reaktion verläuft vermutlich nach der Gleichung:

$$3\,Na^3AsO^3 + Na^2S^4O^6 + 2NaOH = 2\,Na^2SO^3 + 2\,Na^3AsO^3S + Na^3AsO^4 + H^2O.$$

I) Einwirkung von Tetrathionat auf Stannite.

Natriumstannit wirkt schon bei gew. Temperatur auf Natriumtetrathionat ein; man erhält unter Abscheidung von schwarzem Stannosulfid Stannat, Sulfit und Sulfostannat.

Versetzt man eine Lösung von 3 Mol. Natriumstannit bei gew. Temperatur mit einer konz. Lösung von 1 Mol. Natriumtetrathionat unter Zusatz von 2 weiteren Mol. Natronlauge, so bleibt die Flüssigkeit momentan klar, bald aber scheidet sich in reichlicher Menge ein anfangs dunkelbrauner, dann rasch schwarz werdender Niederschlag von Stannosulfid ab, der durch Erwärmen sich rasch absetzt. Die vom

Stannosulfid abfiltrierte Flüssigkeit liefert beim Eindampfen an der Oberfläche sich ausscheidend, zuerst Natriumstannat $SnO^3Na^2 \cdot 3\,H^2O$, dann ein Gemenge davon mit Natriumsulfit und schliesslich das letztere allein. Lässt man nun die Lösung erkalten, so scheidet sich beim Stehen über Schwefelsäure Natriumorthosulfostannat in farblosen monoklinen Krystallen aus.

Auch bei dieser Reaktion ist die Bildung von Stannosulfid auffallend, zumal, wie besonders festgestellt wurde, kein Sulfat, sondern nur Sulfit entsteht. Sie wird auch hier ebenso zu erklären zu sein, wie diejenige bei der Einwirkung des Thiosulfates auf Stannit (s. oben S. 17).

K) Einwirkung von Trithionat auf Arsenit.

Orthoarsenit wirkt in der Wärme auf Trithionat in der Art ein, dass unter Abscheidung einer geringen Menge Arsen Sulfit, Arsenat und Monosulfoxyarsenat gebildet werden.

Vermischt man eine konz. Natriumorthoarsenitlösung mit einer solchen von Kaliumtrithionat[1]) in den Mengenverhältnissen: $K^2S^3O^6 + 2\,Na^3AsO^3 + 2\,NaOH$, und erwärmt, so erhält man eine geringe Abscheidung von metallischem schwarzbraunem Arsen. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Eindampfen noch in der Hitze Sulfit und Sulfat an der Oberfläche aus. Das letztere rührt jedenfalls von der oben erwähnten Verunreinigung des ange-

1) Bei diesem Versuche wurde das Kaliumsalz verwendet, da das Natriumtrithionat noch schwieriger rein darzustellen ist wegen seiner leichten Zersetzbarkeit. Auch das Kaliumtrithionat war nicht chem. rein zu erhalten. Trotz mehrmaliger Umkrystallisation waren den Kaliumtrithionat-Krystallen seine Zersetzungsprodukte — Sulfat und Schwefel — beigemengt.

wandten Trithionates mit Kaliumsulfat her. Aus der erkalteten Lösung krystallisiert nadelförmiges Natriumarsenat (mit Magnesia-Gemisch und Ammoniak einen in Essigs. lösl. Niederschlag gebend; aus saurer Kaliumjodidlösung beim Erwärmen Jod frei machend); weiterhin liefert sie beim Stehen über Schwefelsäure Natriummonosulfoxyarsenat in schönen Nadeln: (berechnet für $Na^3AsO^3S \cdot 12H^2O$ 7,28% S; gefunden in 0,1713 g angew. Subst. 0,0895 g $BaSO^4$ = 7,1% S). Die Mutterlauge enthält ausser Sulfit noch Sulfat.

Die Reaktion verläuft wahrscheinlich ähnlich wie beim Tetrathionat:

$$Na^2S^3O^6 + 2\,Na^3AsO^3 + 2\,NaOH = 2\,Na^2SO^3 + Na^3AsO^4 + Na^3AsO^3S + H^2O.$$

L) Einwirkung von Dithionat auf Orthoarsenit und Stannit.

Natriumorthoarsenit wirkt weder bei gew. Temperatur, noch beim Kochen auf Natriumdithionat ein; beim Konzentrieren der betr. Flüssigkeiten krystallisiert das Natriumdithionat wieder unverändert aus.

Ganz analog verhält sich eine konz. Natriumdithionatlösung gegen Natriumstannitlösung.

II. Über einige Monosulfoxyarsenate.

Salze der Monosulfoxyarsensäure sind bis jetzt nur von den Alkalimetallen und Erdalkalimetallen bekannt. Die ersteren lassen sich direkt darstellen, die letzteren werden durch Fällung erhalten. Den bekannten Bildungsweisen der Alkalimonosulfoxyarsenate — nämlich Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf primäres Kaliumarsenat nach Bouquet und Cloëz[1]), Kochen von arseniger Säure mit Natriumsulfid nach Preis[1]), Addition von Schwefel an Orthoarsenite nach Weinland und Rumpf[2]) — wurde durch die im Vorhergehenden beschriebene Untersuchung eine neue — Einwirkung von Orthoarsenit auf Thiosulfat — hinzugefügt. Ausserdem wurde gefunden, dass sich Natriummonosulfoxyarsenat auch leicht durch Kochen von Arsenbisulfid, sowie von Arsentrisulfid mit Natriumorthoarsenit erhalten lässt. Dabei scheidet sich Arsen ab.

(Berechnet für $Na^3AsO^3S \cdot 12\,H^2O$: 7,28 % S; gefunden in 0,1431 g eines aus Arsenbisulfid dargestellten Salzes 0,0771 g $BaSO^4$ = 7,4 % S).

Die in mancher Hinsicht bestehende Ähnlichkeit der Monosulfoxyarsenate mit den Thiosulfaten — z. B. der Zerfall der freien Säure der ersteren in arsenige Säure und Schwefel und der der letzteren in schweflige Säure und Schwefel — konnte sich auch in Beziehung auf die Be-

1) Gmelin-Kraut, 6. Aufl. II, 2, 598.

2) Zeitschr. anorg. Chem. 14, 42. 1897.

ständigkeit der Schwermetallsalze oder in Bez. auf die Bildung von Doppelsalzen äussern, und es seien im Folgenden einige Versuche über die Fällung von Schwermetallsalzen durch Natriummonosulfoxyarsenat beschrieben.

Um die Niederschläge frei von den betr. Metallsulfiden zu erhalten - manche Metallsalze, wie Silbernitrat entschwefeln, wie schon Preis fand, die Monosulfoxyarsenate rasch unter Bildung von Arsensäure — wurde stets das Metallsalz zu der Lösung des Natriummonosulfoxyarsenats (beide in berechneter Menge) hinzugefügt; behielt der Niederschlag seine Farbe mehrere Stunden lang, oder ertrug er Erwärmen in der Reaktionsflüssigkeit, so wurde er abgesaugt und exsikkatortrocken analysiert. Dies war nur der Fall beim Mangan-, Kobalt- und Nickel-Salz; das Zink-, Cadmium-, Quecksilber-, Blei- und Kupfer-Salz erlitten mehr oder weniger rasche Zersetzung bereits in der Kälte und wurden daher nicht analysiert. Im überschüssigen Natriummonosulfoxyarsenat zeigte sich nur das Zinksalz löslich, aber die Lösung zersetzt sich beim Abdampfen; es konnten daher die für die Thiosulfate charakteristischen Doppelsalze bei den Monosulfoxyarsenaten nicht erhalten werden. Auch Quecksilberoxyd, welches sich bekanntlich in Natriumthiosulfat leicht löst, ist unlöslich in Natriummonosulfoxyarsenat, bez. wird es in Sulfid verwandelt.

1. Manganmonosulfoxyarsenat, $(AsSO^3)^2Mn^3 \cdot nH^2O$.

Der in mässig verdünnter Lösung mit Manganosulfat entstehende weissliche Niederschlag behält diese Farbe auch beim Erhitzen in der Reaktionsflüssigkeit im Wasserbade und beim Trocknen bei 80° bei. Bei der Analyse zeigte er die einem tertiärem Salze zukommende Zusammensetzung.

Analyse:

Die analysierte Probe war einige Tage im Exsikkator aufbewahrt worden.

0,1308 g Substanz lieferten 0,1195 g $BaSO^4$ = 12,5% S:
0,2590 g Substanz lieferten 0,1191 g Mn^3O^4 = 33,1% Mn;
die gleiche Substanz lieferte 0,1542 g As^2S^5 = 29,0% As;
0,3351 g Substanz lieferte 0,0244 g H^2O = 7,3% H^2O:
0,1298 g Substanz lieferte 0,1174 g $BaSO^4$ = 12,4% S,
wonach sich As : S : Mn : H^2O verhalten
wie 2 : 2,02 : 3,1 : 2,1.

2. Kobaltmonosulfoxyarsenat, $(AsSO^3)^2Co^3 \cdot nH^2O$.

Der mit Kobaltnitrat erzeugte violette Niederschlag nimmt beim Trocknen auf Thon einen Stich in's Blaue an, und färbt sich, wenn er trocken auf 100° erhitzt wird, wie die meisten Kobaltsalze intensiv blau. Erwärmt man ihn in der Fällungsflüssigkeit auf dem Wasserbade, so wird er unter Bildung von Kobaltsulfid schwarz.

Analyse:

Das Salz war acht Tage im Exsikkator getrocknet worden.

0,5024 g Substanz lieferten 0,3501 g $BaSO^4$ = 9,6% S:
0,4080 g Substanz lieferten 0,3151 g $CoSO^4$ = 30,1% Co;
0,4080 g Substanz lieferten 0,2081 g As^2S^5 = 24,6% As;
0,3944 g Substanz lieferten 0,0782 g H^2O = 19,8% H^2O:
0,3380 g Substanz lieferten 0,2455 g $BaSO^4$ = 9,9% S,
wonach sich As : S : Co : H^2O verhalten
wie 2,14 : 2 : 3,37 : 7,2

0,1864 g einer 14 Tage im Exsikkator getrockneten Probe enthielt noch 0,0202 g H^2O = 10,9% Wasser.

3. Nickelmonosulfoxyarsenat, $(AsO^3S)^2Ni^3 \cdot nH^2O$.

Der grünlichweisse Niederschlag wurde über Schwefelsäure getrocknet, wobei er seine Farbe beibehielt. In der Reaktionsflüssigkeit erhitzt, färbt er sich dunkelgrau-schwarz.

Analyse:

Das Salz war mehrere Tage im Exsikkator getrocknet worden.

0,6720 g Substanz lieferten 0,555 g $BaSO^4$ = 11,6% S;
0,5270 g Substanz lieferten 0,3072 g As^2S^5 = 28,2% As;
0,4769 g Substanz lieferten 0,2039 g NiO = 33,8% Ni;
0,3845 g Substanz lieferten 0,0345 g H^2O = 9,2% H^2O,

wonach sich As : S : Ni : H^2O verhalten
wie 2,08 : 2 : 3,28 : 2,9.

Ferrosulfat fällt einen schmutzig grünen, rasch dunkelnden Niederschlag.

Zinksulfat giebt mit wenig Natriummonosulfoxyarsenat einen weissen, im Überschuss des letzteren löslichen Niederschlag; konzentriert man diese Lösung im Wasserbade, so bilden sich Zinksulfid, Zinkarsenit und Natriumsulfat; die Anwesenheit von Zinksulfid erkannte man an der Unlöslichkeit des Niederschlages in Natronlauge, das Arsenit an der Fällbarkeit der salzsauren Lösung mit Schwefelwasserstoff.

Cadmiumsulfat fällt zunächst weiss, aber der Niederschlag wird bei gew. Temperatur im Laufe einer Viertelstunde, rasch beim Kochen gelb in Folge Bildung von Cadmiumsulfid.

Mercuronitrat bringt sogleich einen schwarzen Niederschlag hervor.

Mercurichlorid erzeugt einen zunächst gelben, aber rasch über gelbrot und braun schwarz werdenden Niederschlag.

Kupfersulfat fällt sogleich schwarz.

Bleiacetat fällt braungelb; der Niederschlag wird bei gew. Temperatur braun und dann schwarz, rasch beim Erwärmen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass sich ein Natrium-Lithiummonosulfoxyarsenat darstellen lässt durch Zusatz von Ammoniak zu der mit Lithiumchlorid (3 Mol.) versetzten Lösung von Natriummonosulfoxyarsenat (1 Mol.). Dem Salze kommt die der Formel $AsO^3SNa^2Li \cdot 8{,}5\ H^2O$ entsprechende Zusammensetzung zu; es krystallisiert in flachen Prismen oder auch Nadeln.

Analyse:

I. 1,4112 g Substanz lieferten 0,2075 g Li^2SO^4 = 1,9% Li;
die gleiche Substanz lieferts 0,5488 g Na^2SO^4 = 12,6% Na;
0,6242 g Substanz lieferten 0,2681 g As^2S^5 = 20,8% As;

II. 0,3298 g Substanz lieferten 0,0454 g Li^2SO^4 = 1,7% Li;
die gleiche Substanz lieferte 0,1360 g Na^2SO^4 = 13,2% Na;
0,2104 g Substanz lieferten 0,1336 g $BaSO^4$ = 9,2% S;
0,5710 g Substanz lieferten 0,2346 g H^2O = 41,8% H^2O;

III. 0,4152 g Substanz lieferten 0,1700 g As^2S^5 = 19,8% As;
0,3549 g Substanz lieferten 0,2242 g $BaSO^4$ = 8,6% S;
0,3704 g Substanz lieferten 0,1554 g H^2O = 41,9% H^2O.

Berechnet für $AsSO^3Na^2Li \cdot 8{,}5\ H^2O$:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
As	20.76	20,8	—	19,8
S	8,87	—	9,2	8,6
Na	12,76	12,6	13,2	—
Li	1,95	1,9	1,7	—
H^2O	42,38	—	41,8	41,9
O	13.28			
	100.00			

III. Über Antimon-Alkalimetallsulfate.

Alkalimetallantimonsulfate waren bis jetzt nicht beobachtet worden. Die angestellten Versuche ergaben, dass auch das Antimon die beinahe bei allen dreiwertigen Metallen auftretende Form des Alkalimetallsulfat-Doppelsalzes der Zusammensetzung $(SO^4)^2 \overset{III}{Me}\,\overset{I}{Me}$ liefert.

1. Antimonkaliumsulfat, $(SO^4)^2SbK$.

Man löst Kaliumsulfat (etwa 10 gr) in konz. Schwefelsäure (etwa 30 gr) in der Hitze und fügt der kochend heissen Lösung soviel Antimonoxyd hinzu, als sich löst (etwa 5 gr). Werden wesentlich andere Mengen angewendet, so erhält man ein teils durch Kaliumbisulfat teils durch Antimonsulfat verunreinigtes Salz. Bei langsamem Erkalten scheidet es sich in flimmernden Krystallblättchen aus, welche durch Aufstreichen auf erwärmte Thonplatten von der Mutterlauge befreit werden. Die ersten krystallisierenden Anteile sind ganz rein, die späteren enthalten Kaliumbisulfat beigemengt. Das Salz stellt in trockenem Zustande kleine, sechsseitige, perlmutterglänzende Blättchen vor. Es zersetzt sich mit Wasser langsam unter Abscheidung basischer Antimonsulfate. Durch Auflösung von Antimonsulfat, $(SO^4)^3Sb^2$, in heissgesättigter Kaliumsulfatlösung lässt es sich nicht darstellen.

Analyse:

I. 0,7212 g Substanz lieferten 0,9580 g $BaSO^4$ = 54,7% SO^4;
0,8044 g Substanz lieferten 0,3936 g Sb^2S^3 = 34,9% Sb;
die gleiche Substanz lieferte 0,198 g K^2SO^4 = 11,0% K.

II. 0,2314 g Substanz verbrauchten 13,2 ccm $^1/_{10}$ n. Jodlösung = 34,2% Sb.

Berechnet für $(SO^4)^2SbK$:		Gefunden: I.	II.
SO^4	54,71	54,7	—
Sb	34,18	34,9	34,2
K	11,11	11,0	—
	100,00	100,6	

2. Antimonnatriumsulfat $(SO^4)^2SbNa$.

Man verfährt zur Darstellung des Natriumantimonsulfats wie beim Kaliumsalz unter Anwendung von etwa 5 gr. Natriumsulfat (wasserfrei), 20 gr konz. Schwefelsäure und 10 gr Antimontrioxyd.

Das Salz bildet sehr kleine, schuppige Krystalle. Es wird von Wasser leichter zersetzt als das Kaliumsalz.

Analysen:

I. 0,3063 g Substanz lieferten 0,4272 g $BaSO^4$ = 57,5% SO^4;
0,4099 g Substanz lieferten 0,2009 g Sb^2S^3 = 35,0% Sb;
die gleiche Substanz liefert 0,0861 g Na^2SO^4 = 6,8% Na.

II. 0,322 g Substanz verbrauchten 19,1 ccm $^1/_{10}$ n. Jodlösung = 35,6% Sb.

III. 0,2337 g Substanz verbrauchten 13,9 ccm $^1/_{10}$ n. Jodlösung = 35,2% Sb.

Berechnet für $(SO^4)^2SbNa$:		Gefunden: I.	II.	III.
SO^4	57,61	57,5	—	—
Sb	35,53	35,0	35,6	35,2
Na	6,86	6,8	—	—
	100,00	99,3		

*3. Antimonammoniumsulfat, $(SO^4)^2Sb(NH^4)$.

Das Ammoniumsalz lässt sich wie die vorhergehenden darstellen (es werden ca. 15 g Schwefelsäure, 5—6 g Ammonsulfat und ebensoviel Antimontrioxyd angewendet).

Es bildet grosse, fettglänzende, irisierende Blätter, welche von Wasser nur langsam angegriffen werden.

Analysen:

I. 0,4550 g Substanz lieferten 0,6438 g $BaSO^4$ = 58,3% SO^4;
0,3145 g Substanz lieferten 0,1611 g Sb^2S^3 = 36,6% Sb.
II. 0,1716 g Substanz verbrauchten 10,4 ccm $^1/_{10}$ n. Jodlösung = 36 4% Sb.

Berechnet für $(SO^4)^2SbNH^4$:		Gefunden: I.	II.
SO^4	58,19	58,3	—
Sb	36,37	36,6	36,4
NH^4	5,44	—	—
	100,00		

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn), Erlangen.